



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 18 616 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
B 01 D 11/00

②① Aktenzeichen: 101 18 616.9
②② Anmeldetag: 12. 4. 2001
④③ Offenlegungstag: 24. 10. 2002

DE 101 18 616 A 1

⑦① Anmelder:
MIR-Chem GmbH, 28359 Bremen, DE

⑦④ Vertreter:
BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

⑦② Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab

⑤④ Oszillierende Extraktion

DE 101 18 616 A 1

DE 101 8616 A 1

1

Beschreibung

[0001] Mit Hilfe einer oszillierenden, katalytischen Reaktion in einem Fluid (1) lassen sich in einem zweiten Fluid (2), das mit (1) nicht-mischbar ist, oszillierend Substanzen (5), die an der Reaktion in (1) direkt oder indirekt beteiligt sind, extrahieren und anreichern.

[0002] Die oszillierenden Extraktionen können in Reaktoren mit einem Volumen im Bereich von pico-Litern (10^{-12} l) (Mikroreaktoren; ca. 10 μ m Durchmesser) bis zur Größenordnung von Litern (Labormaßstab) durchgeführt werden.

Stand der Technik

[0003] Es ist bekannt, zwei nicht mischbare Fluide zur Extraktion zu verwenden. Die unterschiedliche Löslichkeit des zu extrahierenden Stoffes (E) in den beiden Fluiden (1) und (2) führt dazu, daß sich der zu extrahierende Stoff (E) in einer der beiden Fluide anreichert. Zu diesem Zweck werden die beiden Fluide eng miteinander vermengt und nach erfolgter Extraktion wieder getrennt. Dabei liegt der zu extrahierende Stoff (E) in (1) stets nur in einem Zustand vor, was es häufig erschwert, ihn von anderen in den Fluiden (1) und (2) fast gleich löslichen Stoffen mittels Extraktion zu trennen.

[0004] Es ist bekannt, daß sich bei einer oszillierenden katalytischen Reaktion (z. B. Beloussow-Zhabotinskii Reaktion, Briggs-Rauscher Reaktion) die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Stoffe (5) einschließlich der Zwischenprodukte (Z) und Katalysatoren (K) (z. B. Cer, Rutheniumkomplexe, Ferroin, Mangan) zeitlich verändern. Insbesondere ist bekannt, daß sich bei einer oszillierenden katalytischen Reaktion auch der Zustand des Katalysators zeitlich ändert. Die Konzentration dieser Katalysatorzustände (K1) und (K2) in (1) (z. B. Ce^{3+} und Ce^{4+}) ändert sich ebenfalls mit der Zeit oszillatorisch.

[0005] Es ist bekannt, daß Stoffe in unterschiedlichen Zuständen (z. B. bei unterschiedlicher Wertigkeiten von Ionen) ein unterschiedliches Lösungs- und Komplexbildungsverhalten gegenüber dem selben Fluid (2) haben.

Aufgabe der Erfindung

[0006] Aufgabe der Erfindung ist es, oszillierende katalytische Reaktionen im Fluid (1) zu verwenden, um daraus mit Hilfe des Fluids (2) Reaktionsteilnehmer (5) getrennt zu extrahieren.

Lösung der Aufgabe

[0007] In einen Reaktor werden zusammen mit dem Fluid (1) die Komponenten der oszillierenden katalytischen Reaktion so eingeführt, daß die Reaktion einen Oszillations- oder Chaoszustand einnimmt. Die zu trennenden und zu extrahierenden Stoffe (E1 bis EN) (z. B. Lanthaniden, Aktiniden) befinden sich gesondert in geringer Konzentration im Gemisch mit anderen Stoffen gelöst ebenfalls im als Lösungsmittel dienenden Fluid (1). Diese Lösung wird ebenfalls kontinuierlich dem Reaktor zugeführt. Dabei muß durch geeignete Maßnahmen dafür gesorgt werden, daß der gewünschte Oszillationszustand oder Chaoszustand erreicht wird bzw. erhalten bleibt.

[0008] Die Lösung bestehend aus dem Fluid (2) und geeigneten Zusatzstoffen wird kontinuierlich so zugegeben, daß der Oszillationszustand oder der Chaoszustand im Fluid (1) erhalten bleibt, aber dennoch eine große Phasengrenzfläche zwischen den beiden Fluiden (1) und (2) entsteht.

[0009] Mittels einer geeigneten Vermengung der beiden

2

nicht mischbaren Fluide (1) und (2) wird eine große Phasengrenzfläche erzeugt, über die die Extraktion vom Fluid (1) in das Fluid (2) erfolgt.

[0010] Die Trennung der beiden Fluide erfolgt dann über einen Abscheider in konventioneller Weise.

Mögliche Ausführungen

M1 Makro-Reaktoren – Reaktoren im Labormaßstab

M11 Einzelreaktor (Fig. 1)

[0011] Im Fall der Verwendung von Reaktoren in Labormaßstab (ab einem Volumen von einigen wenigen Millilitern (ca. 8 ml) bis zu wenigen zu Litern handelt es sich bezüglich des Fluids (1) vorzugweise um einen im Durchfluß betriebenen Rührkesselreaktor, der unter CSTR-Bedingungen geführt wird. Das Fluid (2) tritt zur Erzeugung einer großen Phasengrenzfläche feinverteilt in das Fluid (1) ein und wird überstehend zusammen mit dem Extrakt über den Auslaß (A2) abgezogen, gereinigt von den extrahierten Substanzen und wieder in den Prozeß zurückgeführt. Über den anderen Auslaß (A1) wird das Fluid (1) versetzt mit allen an der Reaktion beteiligten Substanzen gemäß dem Zustrom abgezogen, aufgearbeitet und wieder in den Prozeß zurückgeführt. Die andere Möglichkeit besteht in einem diskontinuierlichen Betrieb des Einzelreaktors im Labormaßstab. Zu diesem Zweck wird der Reaktor mit dem oszillationsfähigen Fluid (1) befüllt und mit dem als Extraktionsmittel dienenden Fluid (2) überschichtet. Die oszillierende Reaktion erfolgt dann ebenfalls unter CSTR-ähnlichen Bedingungen, jedoch im Batchbetrieb, so daß sich das oszillationsfähige System stets in einem transienten Zustand befindet. Bestimmte stationäre oszillatorische oder chaotische Zustände können auf diese Weise prinzipiell nicht aufrecht erhalten werden, doch kann die Extraktion auch auf diese Weise – vor allem kostengünstig – durchgeführt werden.

M12 Gekoppelte Reaktoren – Doppelreaktor (Fig. 2)

[0012] Im Fall von Reaktoren im Labormaßstab läßt sich noch eine andere sehr effiziente Ausführungsform der oszillierenden Extraktion angeben. Sie besteht aus zwei miteinander massegelinkten Reaktoren.

[0013] Zusammen mit den zu extrahierenden Stoffen (E1 bis EN) wird das Fluid (1) so in den ersten kontinuierlich gerührten Reaktor gegeben, daß der Oszillations- bzw. Chaoszustand ständig kontrolliert aufrecht erhalten werden kann. Das Fluid (1) ist mit dem Fluid (2) überschichtet.

[0014] Das oszillierende Fluid (1) wird dann vorzugsweise in den zweiten kontinuierlich gerührten Reaktor überführt, wo es sich ebenfalls ständig in einem kontrollierten Oszillations- bzw. Chaoszustand befindet. Auch hier ist es mit dem Fluid (2) überschichtet, das aus dem ersten Reaktor kontinuierlich zugeführt wird.

[0015] Dieses Fluid (2) des zweiten Reaktors wird direkt wieder in den ersten Reaktor zurückgepumpt. Nach einer gewissen Zeit wird ein Teil des Fluids (2) diesem Kreislauf entnommen und aufbereitet.

[0016] Das Fluid (1) des zweiten Reaktors verläßt diesen mit einer geringen Rate beständig und wird aufgearbeitet.

[0017] Auf diese Weise erreicht man eine hohe Effizienz in der Trennleistung der zu extrahierenden Stoffe E1 bis EN.

DE 101 18 616 A 1

3

M2 Mini-Reaktor Anlage (Fig. 3)

M21 Licht/Potential-gekoppelte oszillierende Extraktion
(Fig. 4)

[0018] Im Fall eines Mini-Reaktors (ca. 0,01–ca. 8 ml) wird der gewünschte oszillatorische oder chaotische Betriebszustand durch Selbstkontrolle mehrerer parallel arbeitender Mini-Reaktoren erzielt, die miteinander über Licht und/oder das elektrische Potential im Fluid (1) gekoppelt sind. Beide Fluide (1) und (2) werden mit ihren jeweiligen Komponenten und die aus dem Fluid (1) und den zu extrahierenden Substanzen (E1) bestehende Lösung dem Reaktor getrennt zugeführt. Das elektrische Potential der Reaktion wird abgegriffen u. U. zeitversetzt ($0 \leq \Delta t$) als Lichtsignal oder elektrisches Signal an die Reaktoren weitergegeben.

[0019] Die Phasentrennung des mit dem Extrakt beladenen Fluids (2) vom Fluid (1) erfolgt nach dem Verlassen des Reaktors über eine Membran-Separation oder konventionell über Abscheider. Das vom Extrakt "gereinigten" Fluid (2) sowie das gereinigte Fluid (1) und seine Komponenten werden in den Reaktor wieder eingespeist.

M22 Oszillierende Emulsions-Extraktion

[0020] Im Fall eines Minni-Reaktors läßt sich auch noch ein zweites Verfahren zur oszillatorischen Extraktion anwenden. Es beruht auf der hydrodynamischen Strukturbildung in der Grenzfläche zwischen aneinander vorbei fließender nicht-mischbarer Fluide (1) und (2).

[0021] Zur Erzielung einer großen Grenzfläche ist es notwendig, daß das Extraktionsmittel (Fluid (2)) feinverteilt in sehr kleinen Bläschen emulgiert im Fluid (1) vorliegt.

[0022] Hierbei ist aber auch dafür Sorge zu tragen, daß das Volumen des mit Blasen des Fluids (2) durchsetzten Fluids (1) groß genug bleibt, um einen Oszillationszustand oder Chaoszustand aufrechterhalten zu können. Zur Erzeugung einer entsprechenden Emulsion kann ein statischer "Mikromischer" (IMM-Patent.. Nr. ..) verwendet werden. Der eigentliche Reaktor, in dem die oszillatorische Extraktion stattfindet, schließt sich an den Emulsionserzeuger an.

[0023] Die Kontrolle zur Aufrechterhaltung des Oszillations- bzw. Chaoszustandes erfolgt wiederum über die Potential/Licht Kopplung zwischen den hinsichtlich des Stofftransportes getrennt voneinander betriebenen mehreren Mikro-Emulsions-Reaktoren wie bei den Mini-Reaktoren beschrieben oder aber durch direkte Kontrolle der einzelnen Reaktoren.

[0024] Die Phasentrennung des mit dem Extrakt beladenen Fluids (2) vom Fluid (1) erfolgt nach dem Verlassen des Mikro-Emulsions-Reaktors konventionell über Abscheider. Das vom Extrakt "gereinigten" Fluid (2) sowie das gereinigte Fluid (1) und seine Komponenten werden in den Reaktor wieder eingespeist.

M3 Mikro-Reaktor Anlagen (Fig. 5, 6)

[0025] Bei Verwendung von Mikroreaktoren (Volumen kleiner als ca. 0,01 ml) wird eine Rohrmantelströmung verwendet – das Fluid (1) mit den oszillationsfähigen Substanzen und den zu extrahierenden Stoff (E1) bzw. dem entstehenden Zwischenprodukt (Z) wird umhüllt vom Extraktionsfluid (2). Dadurch ist gesichert, daß das für die Aufrechterhaltung des Oszillationszustandes bzw. des Chaoszustandes notwendige Reaktorvolumen zur Verfügung gestellt werden kann mittels der Wahl einer geeigneten Länge bzw. eines geeigneten Durchmessers für den Innenraum des Mantelreaktors. Damit ist auch die notwendige Größe der Kon-

4

taktfläche zwischen den beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten sichergestellt.

[0026] Die Kontrolle zur Aufrechterhaltung des Oszillations- bzw. Chaoszustandes erfolgt wiederum über die Potential/Licht Kopplung zwischen den hinsichtlich des Stofftransportes getrennt voneinander betriebenen mehreren Mantelreaktoren wie bei den Mini-Reaktoren beschrieben oder aber durch direkte Kontrolle der einzelnen Reaktoren.

[0027] Die Phasentrennung des mit dem Extrakt beladenen Fluids (2) vom Fluid (1) erfolgt nach dem Verlassen des Reaktors über eine Membran-Separation oder konventionell über Abscheider.

[0028] Das vom Extrakt "gereinigten" Fluid (2) sowie das gereinigte Fluid (1) und seine Komponenten werden in den Reaktor wieder eingespeist.

Vorteile

[0029] Hinsichtlich ihres Lösungsverhaltens sind sehr ähnliche Substanzen konventionell nur schwer durch Extraktion zu trennen. Hierzu gehören u. a. die Elemente der Lanthaniden und der Aktiniden. Aber auch verschiedene Isotope eines Elementes lassen sich auf diese Weise mit hoher Effizienz trennen.

[0030] Die oszillierende Extraktion nutzt den Zustandswechsel der Redoxkatalysatoren (K) und ihres damit veränderten Lösungsverhalten im Fluid (2), um den Katalysator K und mit ihm chemisch verwandte Stoffe (E1 bis EN) zu extrahieren und voneinander zu trennen.

[0031] Die oszillierende Extraktion bietet den Vorteil, schwer zugängliche Zwischenprodukte (Z) aus dem Reaktionssystem in das Fluid (2) zu extrahieren.

[0032] Insbesondere können durch oszillierende Extraktion radioaktive Materialien und Isotope effektiv voneinander getrennt und Abwässer wiederaufbereitet werden.

[0033] Bei Verwendung von Mini- bzw. Mikro-Reaktoren können über große Kontaktflächen sehr schnelle Extraktionsprozesse realisiert werden.

[0034] Bei Verwendung von Mini- bzw. Mikroreaktoren kann durch die Selbstkontrolle des Systems eine aufwendige externe Kontrolle (z. B. Chaoskontrolle) der einzelnen Mini- bzw. Mikrosysteme entfallen, wodurch die Investitionskosten pro Reaktor beträchtlich minimiert werden können, was bei höheren Durchsatzmengen und somit mehreren Reaktoren sonst notwendig wäre.

[0035] Im Fall des Laborreaktors kann durch externe nicht-lineare Kontrolle des nicht linearen Prozesses (Oszillationszustand) bzw. externe Chaoskontrolle (im Fall des Chaoszustandes) der gewünschte Oszillationszustand bzw. Chaoszustand für die hohe effektive Extraktion genutzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Extrahieren eines zu extrahierenden Stoffes (E) aus einem ersten Fluid (1) mittels eines zweiten Fluids (2), wobei das erste Fluid (1) nicht mit dem zweiten Fluid (2) mischbar ist und sich beim Kontakt der beiden Fluide eine Phasengrenzfläche ausbildet und in dem ersten Fluid (1) eine oszillierende katalytische Reaktion, insbesondere eine Beloussow-Zhabotinskii Reaktion oder eine Briggs-Rauscher Reaktion, abläuft, so daß sich die Konzentration von mindestens einem in dem ersten Fluid (1) enthaltenen Stoff (5) zeitlich oszillierend ändert, wobei der zu extrahierende Stoff (E) in den beiden Fluiden eine unterschiedliche Löslichkeit oder eine unterschiedliches Komplexbildungsverhalten aufweist, **dadurch gekennzeichnet**,

DE 101 18 616 A 1

5

6

daß das zweite Fluid (2) dem ersten Fluid (1) in einer Weise zugeführt und entnommen wird, daß die oszillierende Reaktion in dem ersten Fluid (1) nicht zum Erliegen kommt.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

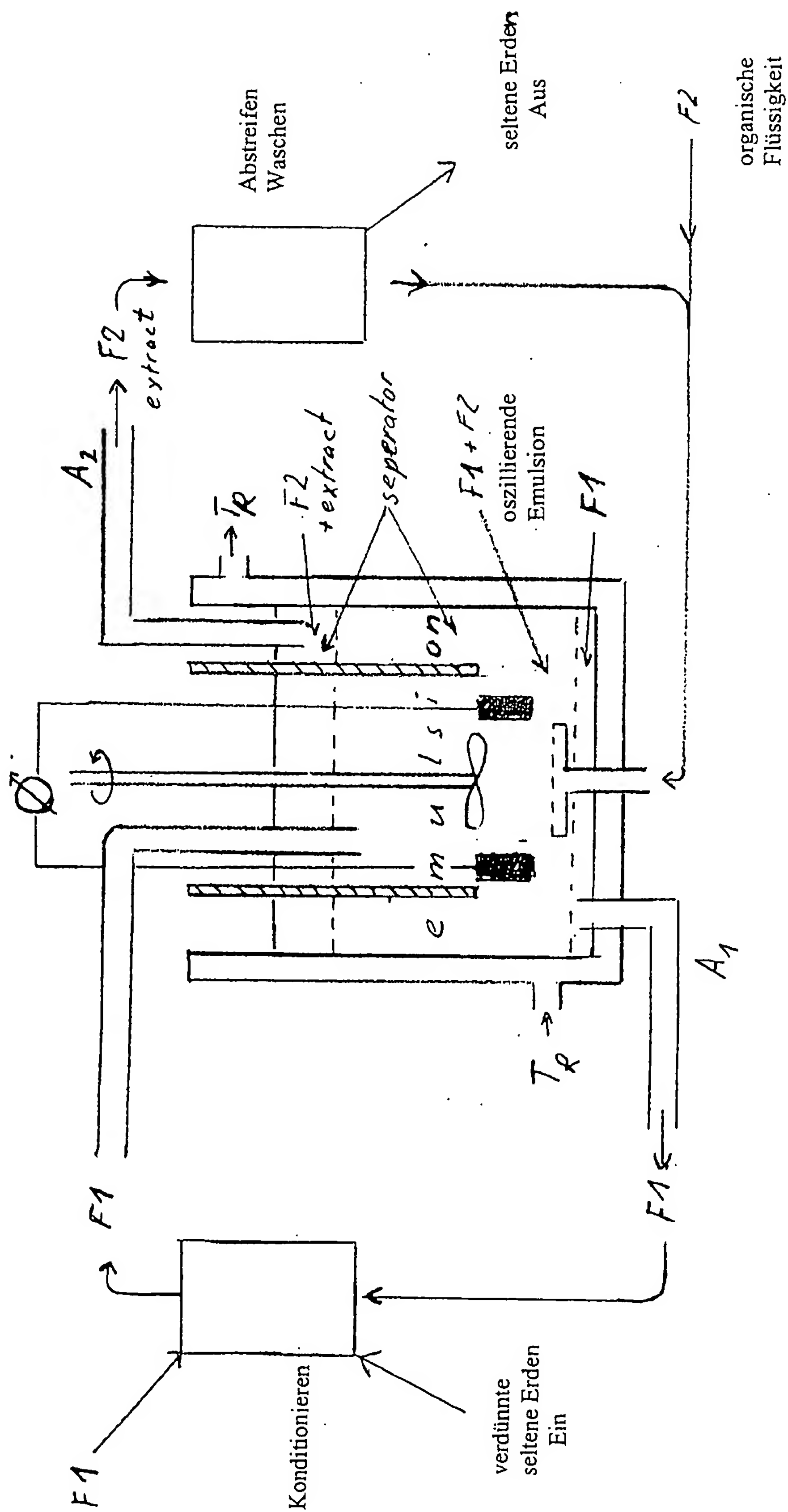
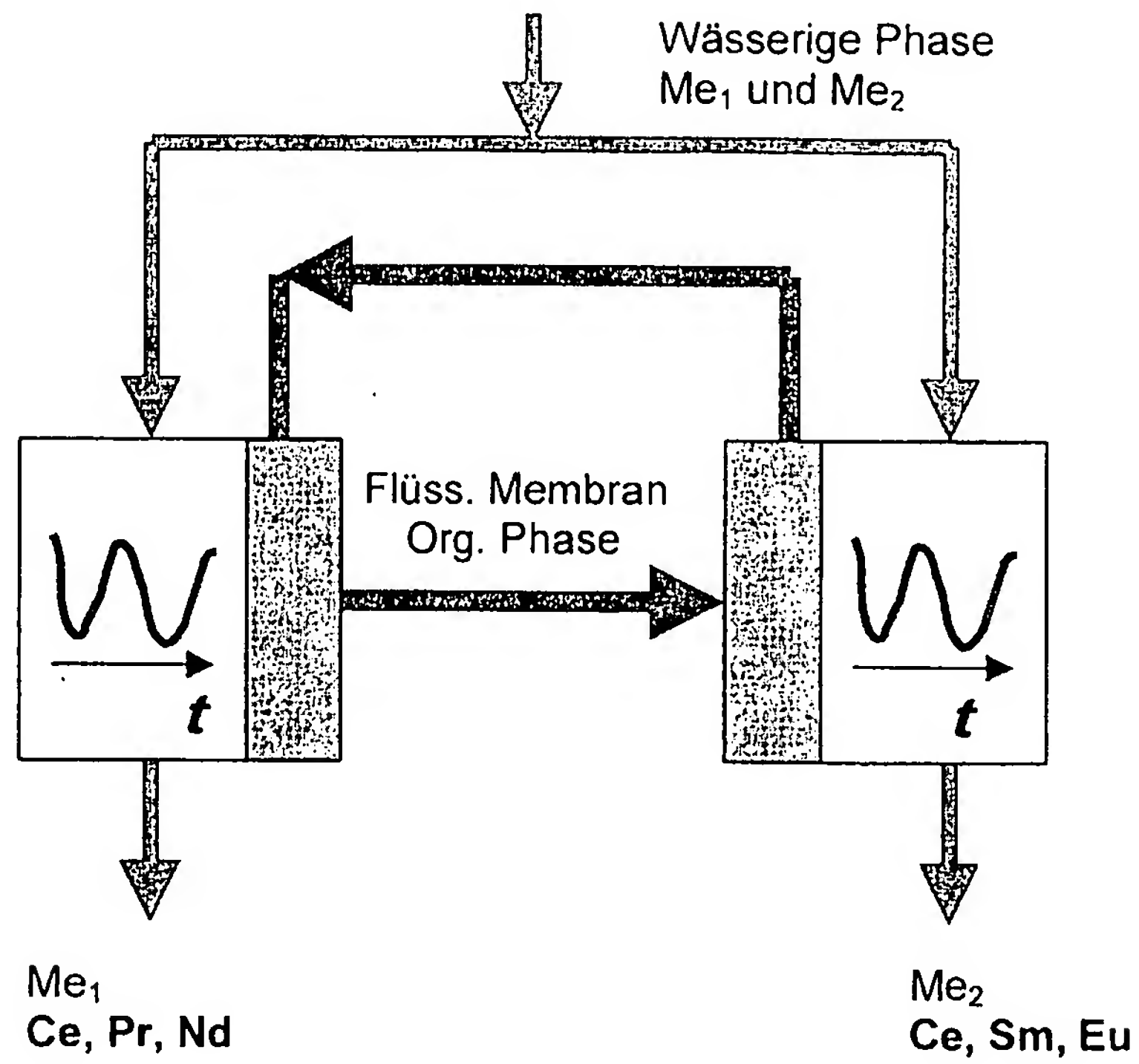


Fig. 1

M1 Makroreaktor – Reaktor im Labormaßstab
M11 Einzelreaktor

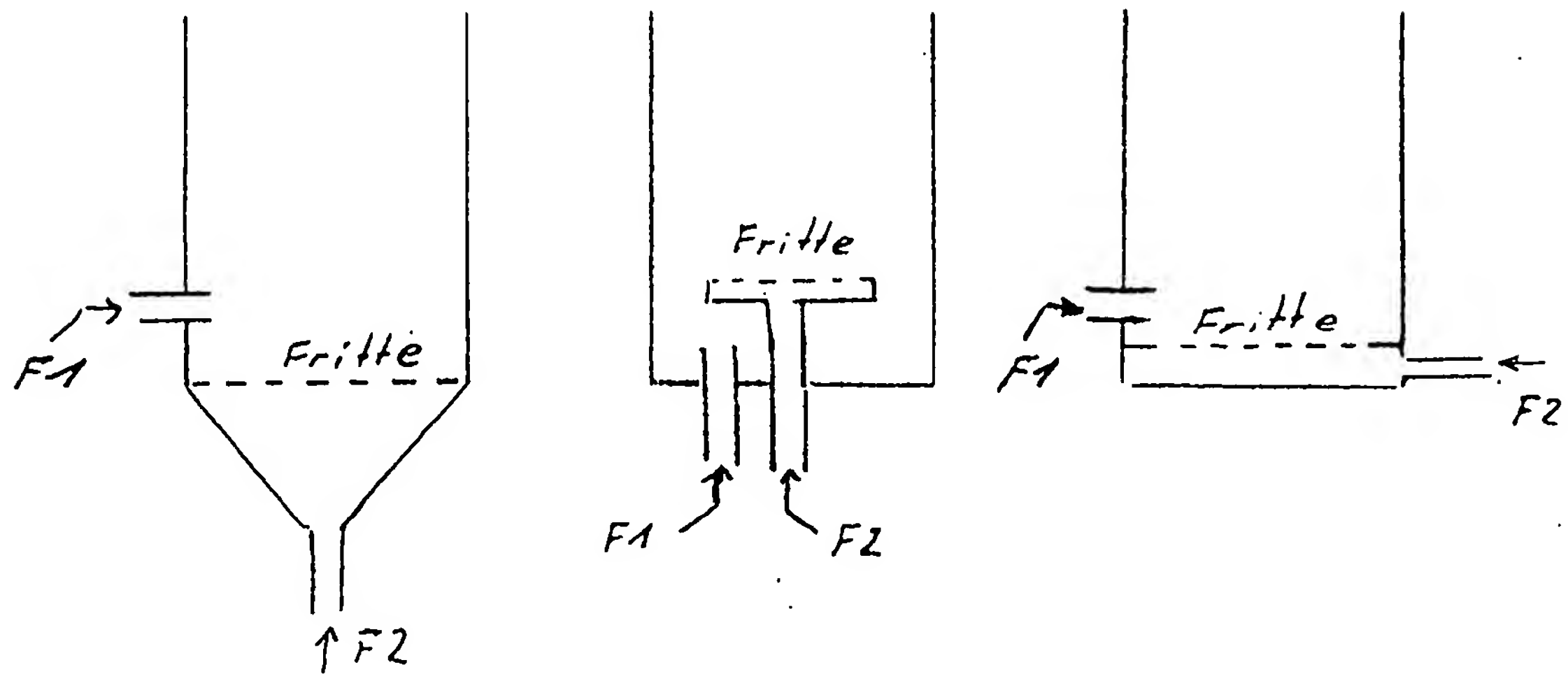
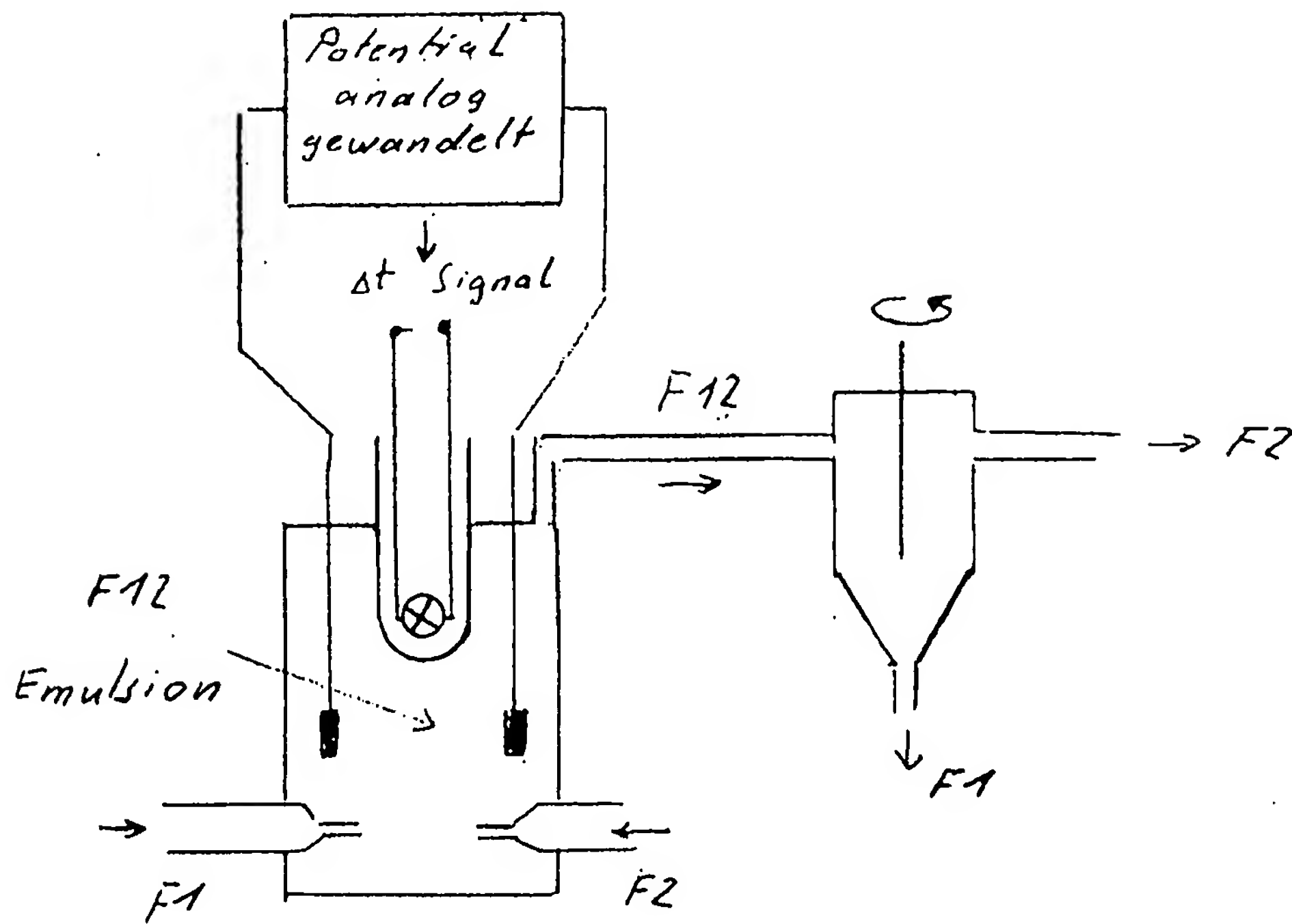
MIR-Chem Verfahren

M12 Gekoppelte Reaktoren / Doppelreaktor



Niedrige Anlagenkosten
Niedrige Kosten f. Extraktionsmittel
Separation von Seltenerden und Isotopen

Fig. 2



M2 Minireaktor Licht/Potential-kontrolliert

Fig. 3

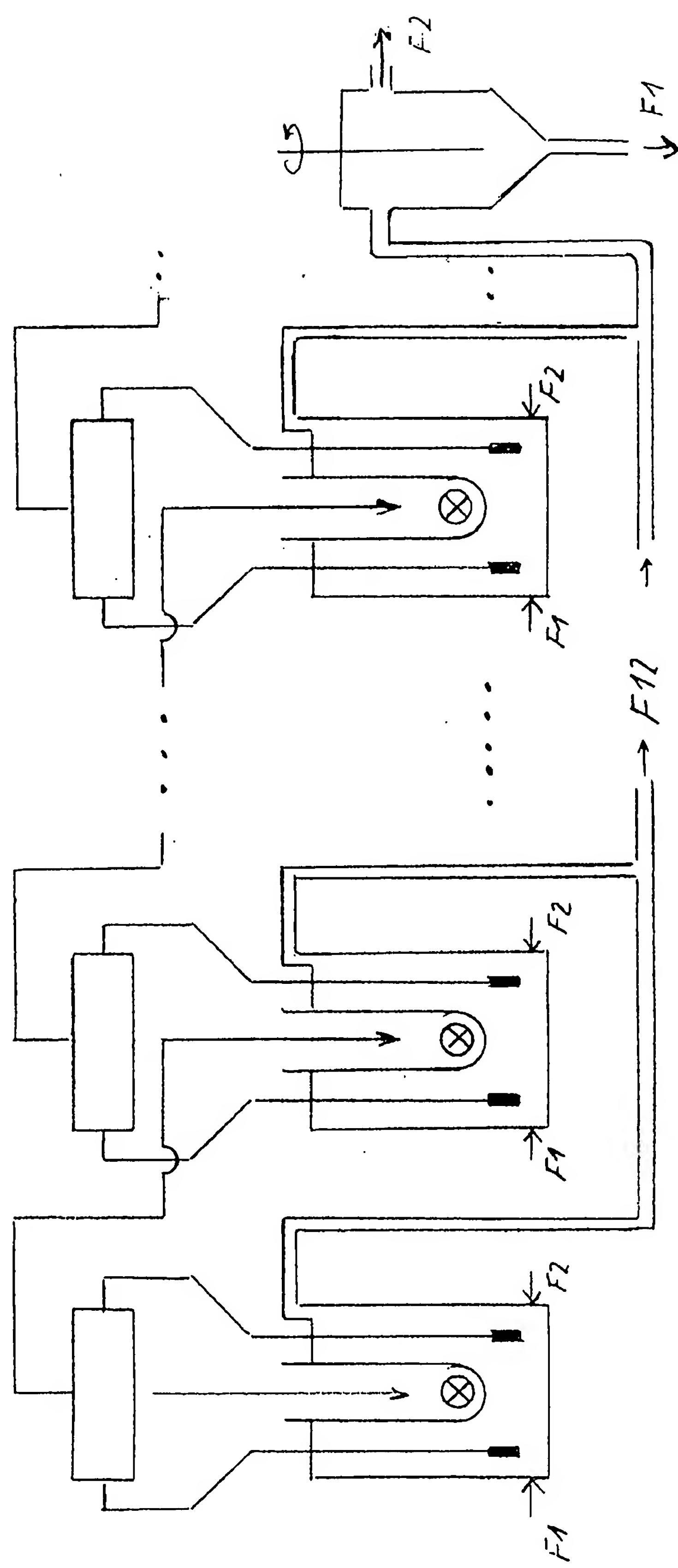
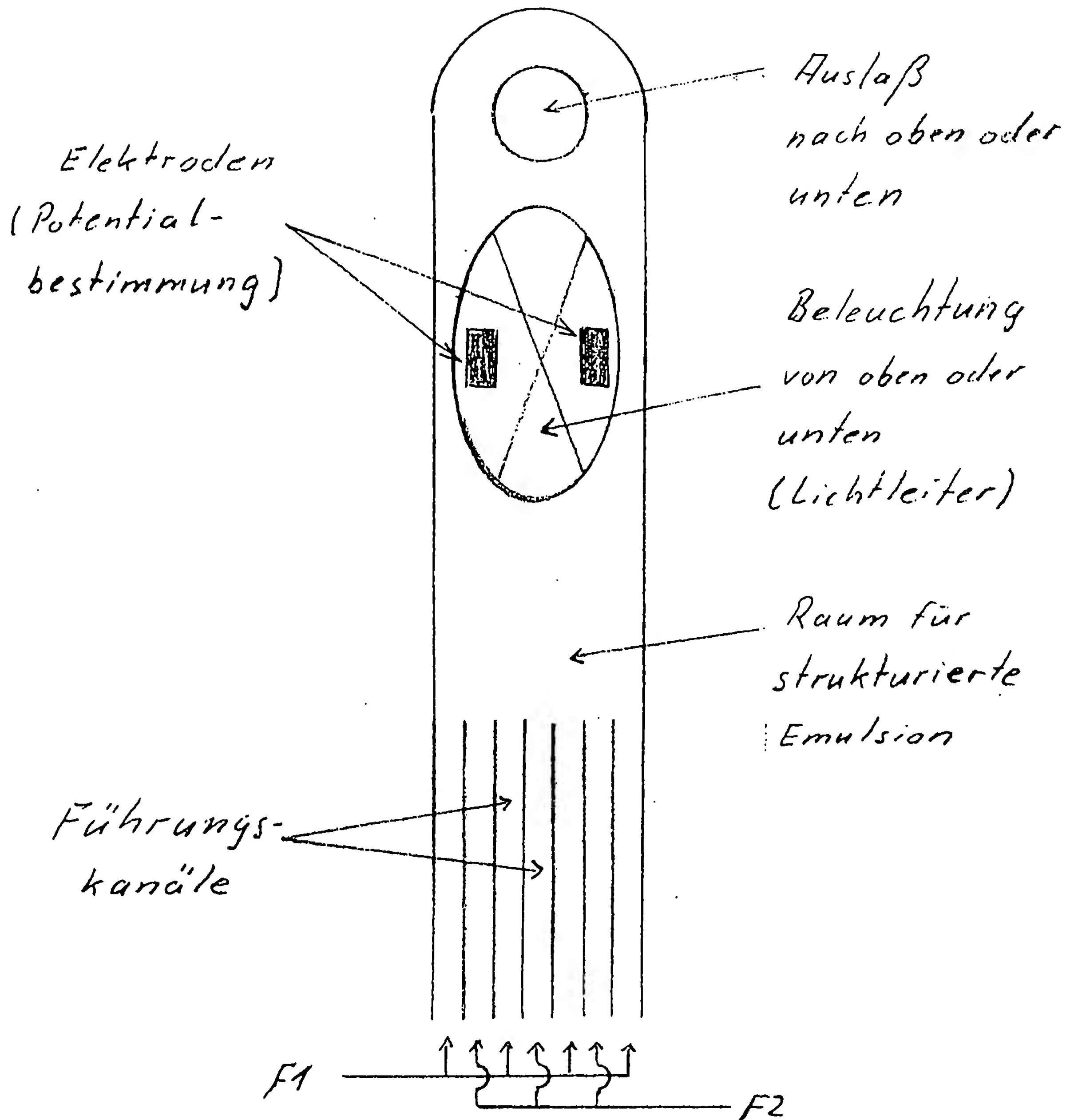


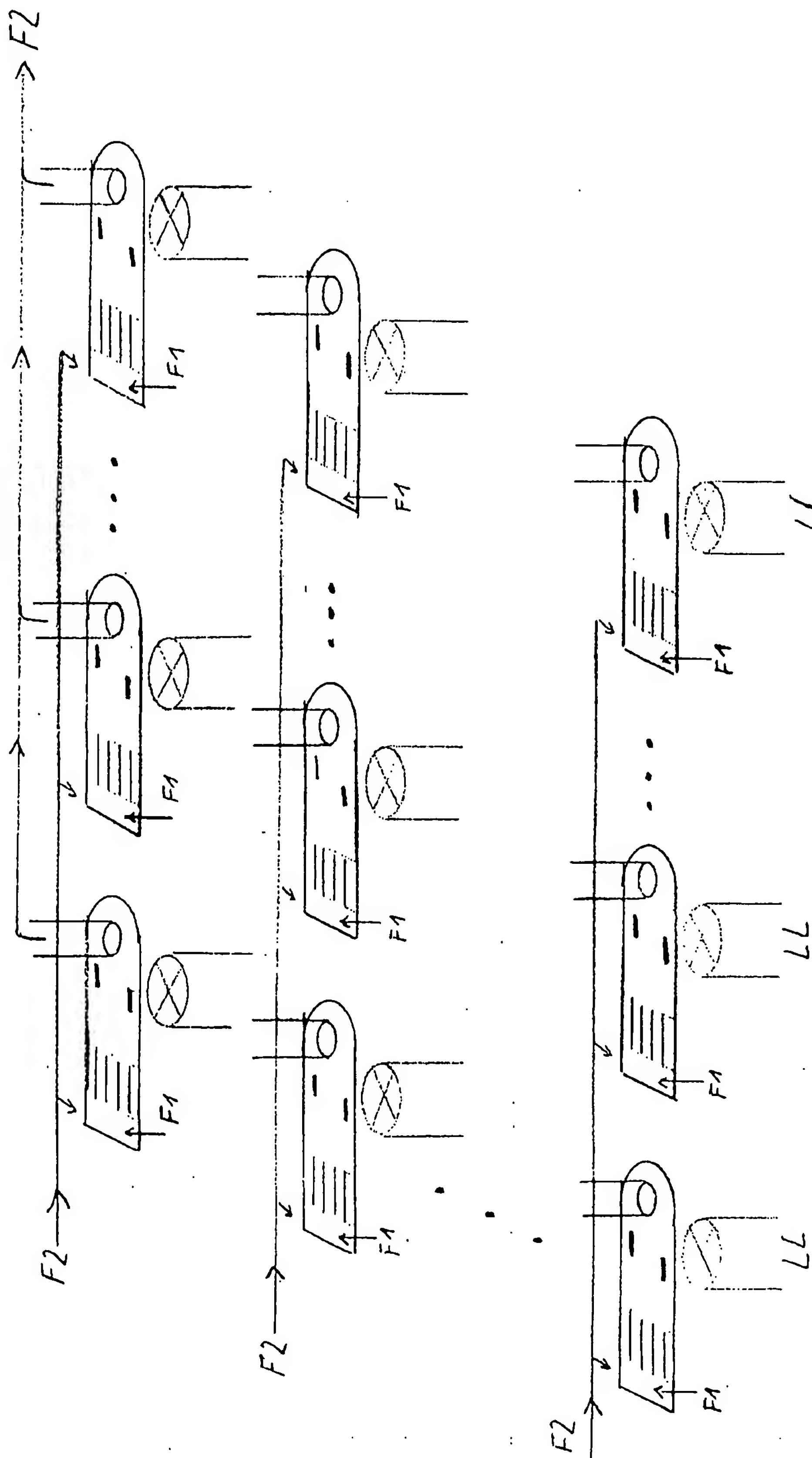
Fig. 4

M2 Mini-Reaktor Anlage
M21 Licht/Potential – gekoppelte oszillierende Extraktion



Draufsicht
schematisch

Fig. 5



M3 Mikroreaktor-Anlage / Licht-potential-gekoppelt

Fig. 6